

Entstehung von synthetischem Magnesit durch Karbonatation des Hydromagnesits unter hydrothermalen Bedingungen

L. ŠTEVULA, J. PETROVIČ und M. KUBRANOVÁ

*Institut für Anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
809 34 Bratislava*

Eingegangen am 17. Februar 1978

Die Suspension des Hydromagnesits in der wäßrigen Lösung des Ammoniumkarbonats wurde 3 und 7 Tage lang im Autoklav bei einer Temperatur von 130 und 150°C dem hydrothermalen Prozeß unterzogen. Mit der Röntgenphasenanalyse und dem Elektronenmikroskop wurde festgestellt, daß durch die Karbonatation des Hydromagnesits in einer ammoniakalischen Umgebung unter hydrothermalen Bedingungen synthetisches Magnesit mit idiomorph entwickelten Rhomboedern entsteht.

The suspension of hydromagnesite in aqueous solution of ammonium carbonate was subjected to hydrothermal treatment in autoclave at 130 and 150°C in the period of 3 and 7 days. By X-ray diffraction analysis and electron microscope it was found that carbonatization of hydromagnesite in ammoniacal solution leads to the formation of anhydrous synthetic magnesite with idiomorph rhombohedra.

Суспензия гидромагнетита в водном растворе углекислого аммония подвергалась гидротермальной обработке в автоклаве при температурах 130 и 150°C в течение 3 и 7 дней. Рентгенофазовый анализ и электронная микроскопия показали, что карбонатизацией гидромагнетита в аммиачной среде за гидротермальных условий образуется синтетический магнетит с идиоморфно развитыми ромбоэдрами.

Außer dem Magnesit $MgCO_3$, welches zumeist mit kleinen Mengen von dolomitischen Beimengungen, gegebenenfalls mit Quarz kontaminiert, oder mit Eisen(II)-Karbonat in Form einer festen Lösung verunreinigt ist, existieren in der Natur basisches Magnesiumkarbonat (Artinit $Mg_2[(OH)_2CO_3] \cdot 3H_2O$, Hydromagnesit $Mg_5[(OH)(CO_3)_2] \cdot 4H_2O$, Dypingit $Mg_5[(OH)(CO_3)_2]_2 \cdot 5H_2O$) und Hydrate

des neutralen Magnesiumkarbonats (Barringtonit $\text{MgCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Nesquehonit $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Lansfordit $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) [1, 2].

Durch Fällung der Magnesiumsalzlösung mit alkalischen Karbonaten entstehen basische Karbonate größtenteils nichtstöchiometrischer Zusammensetzung, welche man sehr schwer der adsorbierten Alkalien entledigt. Durch die Sättigung der wäßrigen Lösung des Magnesiumsalzes mit Kohlendioxid entstehen den Bedingungen entsprechend (Konzentration, Temperatur) verschiedene Hydrate des Magnesiumkarbonats [3].

Die Reaktionskinetik der hydrothermalen Umwandlung von Artinit zu Magnesit und von Nesquehonit zu Magnesit wurde von *Iwai, Tagai* und *Aoki* [4] und *Iwai, Sotome, Aoki* und *Morikawa* [5] direkt röntgenographisch mit der Hochtemperatur-Weissenberg-Kamera studiert. *Ki Dong Oh, Morikawa, Iwai* und *Aoki* [6] verfertigten relativ große synthetische Magnesitkristalle und verfeinerten die Magnesitstruktur.

In der Arbeit verfolgte man den Einfluß der löslichen Ammoniumsalze, bzw. des Harnstoffes und der Parameter des hydrothermalen Prozesses (Temperatur, Zeit) auf die Magnesitbildung aus Hydromagnesit.

Experimenteller Teil

Arbeitsverfahren, angewandte Apparaturen

Die Suspension von 2 g Hydromagnesitpulver in 50 ml 10%iger Ammoniumkarbonatlösung, welche auch saures Ammoniumkarbonat und Karbamid enthält, eventuell von 10%iger Harnstofflösung (Chemikalien der Fa. Lachema) wurde in einem zugedeckten Tiegel in den Autoklav gelegt, wo sie dem hydrothermalen Prozeß bei 130 und 150°C (Wasserdampfdruck 0,26, bzw. 0,47 MPa) für die Dauer von 3 und 7 Tagen unterzogen wurde. Durch mehrfache Dekantation entledigte man das Reaktionsprodukt der löslichen Stoffe (Salze) und abschließend wurde es bei der Temperatur von 100°C getrocknet.

Die Phasenzusammensetzung des Ausgangsmaterials und der Reaktionsprodukte des hydrothermalen Prozesses wurde mit dem Röntgendiffraktographen der Fa. Philips untersucht. Form und Größe der Kristalle des synthetischen Magnesits wurden mit dem Elektronenmikroskop Tesla BS-242 verfolgt.

Ergebnisse und Diskussion

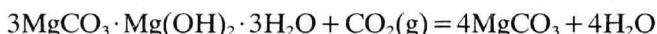
Mit der Röntgenphasenanalyse des Reaktionsproduktes — hergestellt aus der Suspension des Hydromagnesits in wäßriger Lösung des sauren Ammoniumkarbonats unter hydrothermalen Bedingungen im Autoklav bei der Temperatur von 150°C im Verlauf von 7 Tagen — wurde festgestellt, daß die Netzebenenabstände den Angaben in der Arbeit [7] entsprechen und dem natürlichen Magnesit [8]

gleichen. Nach den Röntgenbeugungsaufnahmen weiterer Proben aus dem Autoklav entsteht unter den gegebenen experimentellen Bedingungen (Temperatur, Zeit, angewandte Lösungen) als einzige Phase synthetisches Magnesit. Der Glühverlust der Reaktionsprodukte bewegt sich in Grenzen von 51,5—51,8% und nähert sich dem theoretischen Wert.

Aus der Untersuchung des Habitus der Reaktionsprodukte mit dem Elektronenmikroskop erfolgt, daß das synthetische Magnesit ein polykristallines Material mit idiomorph entwickelten Rhomboedern ist. Der größte Teil der Rhomboeder ist für die Elektronen undurchlässig und erreicht eine Größe von 10 µm. In der Zeit von 7 Tagen entstehen relativ große Kristalle und ihr Anteil in den Reaktionsprodukten des hydrothermalen Prozesses wird erhöht.

Unter den Bedingungen, die Iwai und Mitarbeiter anführen wird durch eine höhere Temperatur des hydrothermalen Prozesses der für die Umwandlung des Hydromagnesits notwendige Zeitaufwand wesentlich verkürzt.

Die ammoniakalische Umgebung beeinflusst die Karbonatation des Hydromagnesits günstig. Diese verläuft [9] nach der Gleichung



Die Konzentration und Art der angewandten Lösungen, bzw. die Produkte der Hydrolyse des Karbonats, des sauren Ammoniumkarbonats und des Harnstoffes beeinflussen die Phasenzusammensetzung und das Aussehen des synthetischen Magnesits nicht.

Literatur

1. Raade, G., *Amer. Mineral.* **55**, 1457 (1970).
2. Nashar, B., *Mineral. Mag.* **34**, 370 (1965).
3. Vajvad, A. Ja., *Magnezialnyje vjažušičje veščestva*, S. 331. Izdatelstvo Zinatne, Riga 1971.
4. Iwai, S., Tagai, H. und Aoki, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **384**, 191 (1971).
5. Iwai, S., Sotome, Y., Aoki, H. und Morikawa, H., *Amer. Mineral.* **56**, 628 (1971).
6. Ki Dong Oh, Morikawa, H., Iwai, S. und Aoki, H., *Amer. Mineral.* **58**, 339 (1973).
7. *Powder Diffraction File*. Joint Committee in Powder Diffraction Standards, 1971.
8. Turan, J. und Vančová, L., *Západné Karpaty* **2**, 95 (1976).
9. Langmuir, D., *J. Geol.* **73**, 730 (1965).

Übersetzt von H. Mužlaiová